

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **52135879 A**

(43) Date of publication of application: **14.11.77**

(51) Int. Cl **C02C 5/12**

(21) Application number: **51052863**

(22) Date of filing: **11.05.76**

(71) Applicant: **KURITA WATER IND LTD**

(72) Inventor: **TAMAGAWA TADASHI
FURUKAWA SEIJI**

(54) **TREATMENT OF CHEMICAL WASHING WASTE
LIQUID**

(57) Abstract:

PURPOSE: To completely decompose the residual organic component together with to convert heavy metal

ion to the separable flock and to separate and remove, by electrolyzing the treated liquid of chemical washing, treated with the oxidizer, without separating heavy metal compounds.

COPYRIGHT: (C)1977,JPO&Japio

18

①日本国特許庁

① 特許出願公開

公開特許公報

昭52-135879

⑤Int. Cl.².
C 02 C 5 / 12

識別記号

⑥日本分類
13(7) D 1
13(7) A 21
91 C 9

庁内整理番号
7268-4A
6439-4A
6462-26

③公開 昭和52年(1977)11月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④化学洗浄廃液の処理方法

①特 願 昭51-52863
②出 願 昭51(1976)5月11日
⑦発 明 者 玉川忠
海老名市国分寺台5丁目7番7

号
⑦発 明 者 古川清治
横浜市保土谷区仏向町1723番地
⑧出 願 人 栗田工業株式会社
大阪市東区高麗橋3丁目1番地
⑨代 理 人 弁理士 吉田茂 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

化学洗浄廃液の処理方法

2. 特許請求の範囲

1) 有機物質および重金属類を含有する化学洗浄廃液を酸化剤に接触させた後、重金属類を分離することなく電解処理して有機物質を分解し、生成する重金属フロックを除去することを特徴とする化学洗浄廃液の処理方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、酸化剤は過酸化水素または次亜塩素酸ナトリウムである化学洗浄廃液の処理方法。

3) 特許請求の範囲第1項または第2項において、電解処理に際して電解質を加えて電解する化学洗浄廃液の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は化学洗浄廃液(以下、化洗廃液と略記する。)の処理法に関するものであり、さらに詳しくは、有機物質および重金属類を含有する化洗廃液より有機物質および重金属類を除去する化洗

廃液の処理方法に関するものである。

ボイラ、熱交換器その他のプラントの金属表面に付着した金属酸化物スケールなどの付着物を除去するために、通常、塩酸、硫酸、スルファミン酸などの無機酸類やクエン酸、ギ酸、グリコール酸、エチレンジアミン四酢酸、ホスホン酸などの有機酸類またはそれらの水溶性塩による化学洗浄が行われる。

また、高圧ボイラなどに付着する金属銅スケールを除去する目的で、チオ尿素などの有機銅溶解剤(封鎖剤)が上記酸類に添加して用いられる。さらに、これら洗浄液による金属母材の腐食を抑制するために、それぞれの洗浄薬剤に応じた腐食抑制剤が使用され、一般にそれら腐食抑制剤としては、有機系の薬剤が用いられる。

このような化学洗浄によつて生じる化洗廃液中には、化学洗浄剤としてそれ自体化学的酸素要求量(COD)の高い有機酸類を用いた場合はもとより、無機酸類を用いた場合でも、銅溶解剤や腐食抑制剤などの有機の添加剤に起因するCOD成分

が含有され、さらに化学洗浄によつて除去された金属スケール等に基因する重金属イオンが多量に含まれている。公害防止上、この化洗廃液をそのまま放流することはできず、COD成分および重金属イオンを除去するために多くの試みがなされている。化洗廃液中のCOD成分を除去する方法としては、たとえば、クエン酸を含む廃液にカルシウム塩を添加して不溶性のクエン酸カルシウムとして析出分離する方法や、エチレンジアミン四酢酸塩を含む廃液に酸を加え、溶解度の小さいエチレンジアミン四酢酸(EDTA・4H)として析出分離する方法などが試みられているが、これらの方法では、クエン酸やエチレンジアミン四酢酸に基因するCODを、ある程度は減らすことができて、腐食抑制剤をはじめ洗浄助剤に基因するCOD成分の除去は全く期待できない。

また、過酸化水素などの酸化剤によつてCOD成分を酸化分解する方法も検討されているが、近年の排水規制の強化に対応し得る廃液の処理方法として、十分満足すべきものには至っていない。

もに、重金属イオンを分離性のよいフロックに転換させ、これを分離除去する。

上記の酸化剤による接触処理は、重金属(多くは Fe^{2+} イオン)を含む廃液に直接酸化剤を添加する方法で行なわれる。酸化剤としては、廃液中の有機物を酸化分解できるものであればよく、例えば次亜塩素酸塩、過塩素酸塩、過硫酸塩、過酸化水素などが使用できる。酸化剤の種類によつて、酸化反応が最も効率的に行なわれるpHが異なるから、用いる酸化剤に応じ、廃液のpHをあらかじめ所望のpHに調整した後、酸化剤を加えることが望ましい。たとえば、過酸化水素であれば、フenton反応で知られる如く Fe^{2+} イオンの共存下ではpH 2~5の範囲において、すぐれた酸化効果が得られる。添加する酸化剤の量は、廃液のCOD値を測定して決定すればよく、COD値と当量もしくは若干過剰量を添加すればよい。この酸化処理工程においては、鉄イオン、銅イオンなどの重金属イオンが触媒となり、Fenton反応その他の酸化反応によつて廃液中の有機成分のう

また化洗廃液中の重金属イオンを除去する方法としては、中和凝集処理法などが試みられているが、この方法によつて得られるスラッジは濃縮性や脱水性が悪い上、脱離液中にも多量のCOD成分が含有されているため、脱離液についても何らかの処理が必要となつている。

本発明はこれらの情勢に鑑み、新規で効率の良い化洗廃液の処理方法を提供するものである。

本発明は有機物質および重金属類を含有する化学洗浄廃液を酸化剤に接触させた後、重金属類を分離することなく電解処理して有機物質を分解し、生成する重金属フロックを除去することを特徴とする化学洗浄廃液の処理方法である。

すなわち、スケール成分の溶解によつて溶出した重金属イオンとともに多量のCOD成分を含む化洗廃液を処理するに際し、あらかじめ廃液に酸化剤を加えて比較的易分解性のCOD成分を酸化分解した後、重金属を含む同処理液に必要な応じて塩化ナトリウム等の電解質を加えて電解処理することにより残存するCOD成分を分解するとと

ち、一部は完全に水と炭酸ガスに酸化分解され、一部は分解されぬまま、あるいは酸化反応によつて物質形態が変化しただけで廃液中に残存する。酸化処理液中には完全酸化を受けない物質が存在するため、酸化剤による処理だけでは廃液のCOD処理方法として十分ではない。

本発明は、酸化剤で処理した処理液(一次処理液)を、さらに電解処理することによつて残存する有機成分を完全に分解除去するものであり、この際一次処理液の重金属類を分離することなく電解を行なう。電解処理は一次処理液中に設置した陰陽両電極に整流器より直流を印加する方法で行なわれる。電極は陽極にたとえば白金、黒鉛、フェライトなどの不溶性電極を、陰極には鉄や不銹鋼などを用いる。電解条件は廃液の総量、廃液中のCOD成分の種類と量および電解処理完了までの許容時間などにより決定されるが、通常、電圧3~100V、電流密度1~30A/dm²、電流濃度0.1~20A/Lの範囲に設定すればよい。電極板の大きさ、枚数および電解槽の容量などは、上

記電解条件の範囲内で任意に設定することができる。

この場合、一次処理液をそのまま電解することも可能であり、とくに塩酸や硫酸などを含む廃液の場合は、一次処理液中に多量の電解質を含むのでそのまま電解しても全く問題ないが、クエン酸やグリコール酸などの有機酸類を主剤とする洗浄廃液の場合は、一次処理液中の電解質濃度が低いので、新たに電解質を加えてから電解処理するとより好都合である。電解質としては、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウムなどが使用できるが、とりわけ塩化物は有用である。

一般に電解の際には電極へのスケールの生成を防止するため前処理により重金属を除去して電解することが行なわれている。本発明の電解処理において、一次処理液中に含まれる重金属類(Fe が主体)を分離除去することなく電解処理することにより効率よく電解を行ない、しかも重金属類を脱水性のよいフロックに転換させることができる。もし、一次処理液中に含まれる重金属類を中和凝

よび重金属イオンの除去は可能である。しかし、本発明方法は、直接電解処理方法に比べて処理効率がよく、処理時間が短くなる利点を有する。廃液中の有機物には電解による酸化効率の悪いもの(例えば高分子の有機物)があるが、本発明ではあらかじめ酸化剤と接触させることにより、それらの物質を電解により分解しやすい形に変え(例えば低分子化)するため、電解による処理効率は直接電解法に比べ高い。

また本発明の2段処理においては、一次処理によつて廃液中のかなりのCOD成分が除去され、電解にかかるCOD負荷が少ないため電解処理は比較的短時間で終了する。これに対し直接電解処理する方式では、COD負荷がきわめて高いため電解に長時間を要し、発熱、ガス発生量も大きくなり、効率が悪い。2段処理法における酸化剤による接触処理は、廃液量がいかに多くとも一括処理が可能であるから、比較的短時間で完了できるが、電解処理は設備上処理容量に限界があるため、全廃液を処理するには長時間を要す。

集処理法などにより除去すると凝縮性や脱水性の悪いスラッジが得られ、脱離液中にも多量のCOD成分が含有され、脱離液についても、更に何らかの処理が必要となる。

重金属を含んだまま電解処理することにより、一次処理液中のCOD成分は重金属の触媒作用により全て完全酸化分解を受け、また一次処理液中に残存したクエン酸やエチレンジアミン四酢酸などとキレート化合物を形成し、中和処理などによる除去が困難であつた重金属イオンを沈降性、脱水性のよいフロックに転換する。電解により生じた重金属フロックの分離は沈降分離、浮遊などの通常の固液分離手段により行なわれる。COD成分および重金属イオンを含有していた化洗廃液は、本発明方法を適用することによりCOD成分および重金属イオンが、ほぼ完全に除去され、生成した処理水をそのまま放流することができる。

COD成分および重金属イオンを含有する化洗廃液を、酸化処理することなく直接電解する方法もあり、この直接電解法によつてもCOD成分お

以上詳述した様に、本発明は化洗廃液に含まれる重金属イオンの触媒作用を利用した酸化処理と、それに続く電解処理によりCOD成分および重金属イオンを効率よく除去することを可能にしたものである。以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例 1

クエン酸0.5%、グリコール酸0.5%、インヒビターとしてイビット(住友化学工業製)を0.1%、チオ尿素を0.3%および鉄イオンを2.000ppm含有する化洗廃液(COD: 8,500ppm、TOC: 4,800ppm、 $pH=3.5$)に酸化剤として過酸化水素を2%(純過酸化水素として)加え2時間接触処理した。その結果、処理液のCODは1,100ppm、TOCは1,500ppmとなつた。この処理液を250mlとり、塩化ナトリウムを3%加えた後白金板を電極として、直流で電流密度 $8A/dm^2$ 、電流濃度 $8A/L$ で5時間電解した。その結果、処理液のCOD、TOCはいずれも10ppm以下まで低下した。また電解中に生成した鉄フロックは

沈降性も良好で容易に固液分離することができた。
次に過酸化水素処理液ならびに電解処理液を用いて脱水試験を行ない、スラッジの脱水性を比較した。

過酸化水素処理液はNaOHでpH 11付近に調整し、また電解処理液(pH=9)はそのまま、いづれも一昼夜放置した後、沈降したスラッジを採取し両者のSS濃度を2.4%に調整してからリーフテストを行なった。戸過助剤としてCa(OH)₂を用いて試験した結果、電解処理液スラッジの戸過速度は過酸化水素処理液スラッジの約1.5～2倍の値を示した。さらに戸液を比較しても前者が淡赤褐色～無色に近かつたのに対し、後者は濃赤褐色を呈した。また、ケーキの剝離性も前者の方がはるかに良好であつた。

これらのことは、重金属フロックが電解処理の過程で収着され、きわめて戸過性のよいスラッジが生成するためである。

実施例 2

グリコール酸1%、ギ酸0.5%、イピット0.15%および鉄イオン3,000 ppmを含有する化洗廃液(COD:6,400 ppm、TOC:5,100 ppm)に酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを3% (NaOClとして)加え、2時間接触処理した。その結果、CODは1,100 ppmまで低下した。その処理液を250 mLとり、実施例1と同一条件で5時間電解処理した結果、COD、TOCはいずれも10 ppm以下となつた。電解中に生成した鉄フロックは沈降性も良好で容易に固液分離することができた。

特許出願人 栗田工業株式会社

代理人弁理士 吉 田
同 上 柳 川 泰 男
同 上 津 国 肇

